

REACCIÓN CATALÍTICA DE ETERIFICACIÓN DE LA GLICERINA CON *tert*-BUTANOL CATALIZADA POR SÓLIDOS ÁCIDOS, EMPLEANDO RADIACIÓN MICROONDAS.

R. Estevez, S. Lopez-Pedrajas, D. Luna, F.M. Bautista.

Departamento Química Orgánica, Instituto de Química Fina y Nanoquímica, Universidad de Córdoba, Campus de Excelencia Internacional Agroalimentario CeIA3. Edificio Marie Curie, E-14014 Córdoba, España.

E-mail: rafa_20_15@hotmail.com

Durante la producción de biodiesel se genera una gran cantidad de glicerina (G) como subproducto. Una alternativa prometedora para revalorizar el exceso de dicha (G) es la reacción de eterificación con olefinas o alcoholes, la cual necesita de catálisis ácida y está controlada en el equilibrio. Los diéters (DTBGs) y el triéter (TTBG), conocidos como h-GBTE, son los preferidos, ya que al añadirse en un porcentaje de 30-40% sobre el diésel disminuyen la emisión de partículas como hidrocarburos, CO, etc. En este trabajo se muestran los resultados obtenidos empleando una serie de silicoaluminofosfatos sintéticos y amorfos como catalizadores y calefacción por microondas.

Los sólidos han sido sintetizados por un método sol-gel a partir de una disolución de AlCl_3 con ácido ortofosfórico, variando en algunos casos la relación molar Al/P. Tras un tiempo de agitación, se adicionó a la mezcla anterior diferentes cantidades de 2-(4-clorosulfonilfenil)etiltrimetoxisilano (CSPTMS) y, finalmente, NH_4OH hasta alcanzar un pH de 5. Los catalizadores se nombrarán como CSPTMS(x)AIPO(y) seguido de la temperatura de calcinación, siendo *x* los mmoles de CSPTMS e *y* la relación molar Al/P. La reacción se ha llevado a cabo en un microondas de la marca CEM en modo Discover (presión autógena) en las siguientes condiciones: 85 °C; 5% peso de catalizador referido al peso inicial de glicerina, 15 min y relación 4:1 TB/G. La identificación de los productos se ha realizado a cabo mediante patrones cromatográficos y/o por cromatografía de gases masas (CG-MS) y la cuantificación por cromatografía de gases, empleando *p*-clorotolueno como estándar interno.

El análisis textural de los sólidos indica una disminución de la superficie cuando se disminuye la cantidad de Al inicial, mientras que este cambio no fue observado al aumentar la cantidad de CSPTMS. Con todos los sólidos, además de los productos de reacción (MTBG, DTBG y TTBG) se ha obtenido isobutileno (IB) procedente de la deshidratación del *tert*butanol. Como se puede ver en la Tabla 1, la mejor actividad, no solo por gramo sino también por m^2 se obtuvo con el CSPTMS(10)AIPO(0.5)-250. Además, tanto la actividad como la selectividad a h-GTBE parecen estar relacionadas con una mayor densidad de centros ácidos. Cabe destacar que el $R_{h\text{-GTBE}}$ obtenido con microondas a los 15 minutos con el sólido CSPTMS(10)AIPO(0.5)-250 es comparable a otros encontrados en literatura a tiempos de reacción muy superiores empleando calefacción convencional.

Tabla 1. Propiedades texturales; Densidad de centros obtenidos por valoración; conversión y rendimiento a h-GTBE obtenidos con los catalizadores estudiados.

Catalizador	S_{BET} (m^2/g)	Meso (%)	Macro (%)	Acidez ($\text{mmol H}^+/\text{g}$)	X_{G} (% mol)	$R_{h\text{-GTBE}}$ (% mol)
CSPTMS(2.5)AIPO(1.5)-250	200.3	73	27	0.3	2.5	0.06
CSPTMS(4)AIPO(1.5)-250	210.2	88	12	0.4	7.6	0.6
CSPTMS(10)AIPO(1.5)-250	40.8	47	53	1.2	41.8	8.4
CSPTMS(10)AIPO(1)-250	45.3	48	52	0.8	44.5	10.3
CSPTMS(10)AIPO(0.5)-250	9	22	78	0.9	58.5	13.6

Agradecimientos: MEC (ENE 2016-81013-R); Junta de Andalucía y fondos FEDER (P11-TEP-7723).